

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-277648

(43)Date of publication of application : 08.12.1986

(51)Int.Cl.

C07C 57/04
C07C 51/347
// C07B 59/00
C08F 20/06

(21)Application number : 60-118800

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1985

(72)Inventor : KATO MASAOKI
UNO TETSUYA
KOBAYASHI MASAO
OSUGA NAOTO

(54) PRODUCTION OF DEUTERATED ACRYLIC ACID OR DEUTERATED METHACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain deuterated (meth)acrylic acid, rationally, in high selectivity and yield, by exchanging the hydrogen of (meth)acrylic acid with deuterium in the presence of a catalyst consisting of a compound containing Rh, etc.

CONSTITUTION: The objective compound can be produced by carrying out the deuterium exchange reaction of acrylic acid or methacrylic acid with a deuterium source such as heavy water or a mixture of heavy water and deuterium gas, if necessary in a solvent such as dimethylacetamide, using Rh or a compound containing Rh and a platinum-group metal as a catalyst supported optionally on a carrier such as activated carbon, in the presence of a polymerization inhibitor such as hydroquinone, preferably at 60W200° C for 20minW100hr. The Rh-containing compound is e.g. Rh metal, sodium hexachlororhodate, rhodium chloride, etc., and the compound containing platinum-group element is e.g. metallic Pt, Ir or Pd, or the nitrate, chloride, complex compound, etc., of the above element such as potassium tetrachloroplatinate.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-277648

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)12月8日

C 07 C 57/04
51/347

6670-4H

// C 07 B 59/00
C 08 F 20/06

7457-4H

8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑥ 発明の名称 重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法

② 特 願 昭60-118800

② 出 願 昭60(1985)6月3日

⑦ 発 明 者	加 藤	正 明	大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑦ 発 明 者	宇 野	哲 也	大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑦ 発 明 者	小 林	雅 夫	大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑦ 発 明 者	大 須 賀	直 人	大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑦ 出 願 人	三菱レイヨン株式会社			東京都中央区京橋2丁目3番19号
⑦ 代 理 人	弁理士 小林 正雄			

明 細 書

発 明 の 名 称

重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法

特 許 請 求 の 範 囲

触媒としてロジウム又はロジウム及び白金族元素を含む化合物を用いてアクリル酸又はメタクリル酸の水素を重水素交換することを特徴とする、重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、重水素化メタクリル酸を製造する方法としては、重水素化アセトンシアンヒドリンを経由して重水素化メタクリル酸メチルを製造する方法がジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス

62巻95頁(1962年)に提案されている。またこの中間生成物である重水素化メタクリルアミドを加水分解する方法すなわち、重水素化アセトンと青酸より重水素化アセトンシアンヒドリンを製造し、これを硫酸で処理して生成するメタクリルアミド硫酸塩を重水で加水分解して重水素化メタクリル酸メチルを製造する方法も知られている。しかし従来の方法では重水素化アセトン及び重水など重水素化して原料を使用し、多くの反応工程を必要とするため、経済上充分なものとはいえず、より工程の少ない改良法が望まれていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは重水素化メタクリル酸の合理的な製造法について鋭意研究した結果、メタクリル酸中の水素を重水素交換する新規な製造法を見出し、本発明を完成した。

本発明は、触媒としてロジウム又はロジウム及び白金族元素を含む化合物を用いてアクリル酸又はメタクリル酸の水素を重水素交換することを特徴とする、重水素化アクリル酸又は重水

素化メタクリル酸の製造方法である。

アクリル酸又はメタクリル酸の水素を重水素交換するための重水素源としては、重水又は重水及び重水素ガスの混合物を用いることができる。アクリル酸又はメタクリル酸に対して少なくとも化学量論以上の重水素が反応系に存在することが必要である。

触媒として用いられるロジウムを含む化合物としては、例えばロジウム自体、ヘキサクロロ_Aロジウム酸ナトリウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、塩化ロジウムなどがあげられる。また白金族元素を含む化合物としては、白金、イリジウム、パラジウム自体及びこれらの硝酸塩、塩化物、錯化合物等が挙げられ、例えばヘキサクロロイリジウム酸、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、臭化白金酸カリウム、硝酸パラジウム、ヘキサヒドロキソ白金酸カリウム、テトラクロロ白金酸カリウムなどが好ましい。

これらの化合物は、必要に応じて適当な担体、例えばアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、珪藻土、活性炭などに担持させて用いることもできる。

される。

$$\text{重水素化率} = \frac{\text{生成した重水素化アクリル酸又はメタクリル酸の重水素原子数}}{\text{重水素化すべきアクリル酸又はメタクリル酸の水素原子数}} \times 100$$

$$\text{転化率} = \frac{\text{反応したアクリル酸又はメタクリル酸のモル数}}{\text{仕込みアクリル酸又はメタクリル酸のモル数}} \times 100$$

実施例 1

メタクリル酸 8.6 部、重水 40 部、パラジウム及びロジウムを活性炭粉末に各 1 % 担持した触媒 2 部並びに重合防止剤として微量のヒドロキノン（ヒドロキノン）を小型オートクレーブに入れ、攪拌下に反応温度 110℃ で 16 時間反応させた。冷却後、反応生成物を分析したところ、転化率 85 % で重水素化率 34 % の重水素化メタクリル酸が得られた。

反応は気相、液相いずれでもよく、また加圧下で行うこともできる。重合反応を抑制するため、適当な重合防止剤例えばフェノチアジン、ヒドロキノン等を必要に応じて添加することができる。また反応液中に少量の酸素を共存させることによつて重合を抑制することもできる。

本発明を実施するに際しては、アクリル酸又はメタクリル酸を重水素源例えば重水と反応させ、アクリル酸又はメタクリル酸の水素を~~直接~~重水素交換する。

本反応は、必要に応じて、反応温度で安定な溶媒例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の存在下に行われる。本反応は室温ないし 300℃ で行われるが、反応速度、副反応及び重合の抑制の面から 60 ~ 200℃ で行うことが好ましい。反応時間は通常 20 分ないし 100 時間である。

下記実施例中の部は重量部を意味する。分析はガスクロマトグラフ及び質量分析装置によつた。重水素化率及び転化率は以下のように定義

実施例 2

触媒としてヘキサクロロロジウム酸ナトリウム 0.2 部を用い、反応温度 100℃、反応時間 24 時間とし、その他は実施例 1 と同様にして反応させた。その結果、転化率 79 % で重水素化率 19 % の重水素化メタクリル酸が得られた。

実施例 3

アクリル酸 7.2 部、重水 40 部、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム 0.46 部及び重合防止剤として微量のヒドロキノン（ヒドロキノン）を小型オートクレーブに入れ、攪拌下に反応温度 90℃ で 24 時間反応させた。その結果、転化率 58 % で重水素化率 13 % の重水素化アクリル酸が得られた。

実施例 4

メタクリル酸 1.7 部、重水 8.0 部、塩化ロジウム 0.52 部及び重合防止剤として微量のヒドロキノン（ヒドロキノン）を小型オートクレーブに入れ、攪拌下に反応温度 110℃ で 1 時間反応させた。その結果、転化率 100 % で重水素化率 70 % の

重水素化メタクリル酸が得られた。

実施例 5

実施例 4 の原料に、さらにジメチルアセトアミド 5.2 部を加え、実施例 4 と同様にして 16 時間反応させた。その結果、転化率 100% で重水素化率 84% の重水素化メタクリル酸が得られた。

実施例 6

メタクリル酸 4.3 部、重水 40 部、ヘキサクロロジウム酸ナトリウム 0.1 部、テトラクロロ白金酸カリウム 0.1 部及び重合防止剤として微量のハイドロキノン（hydroquinone）を小型オートクレーブに入れ、攪拌下に反応温度 100℃ で 24 時間反応させた。その結果、転化率 100% で重水素化率 65% の重水素化メタクリル酸が得られた。

出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 小林 正 雄